

B₁

③ Int. Cl.
H 01 m 27/02

④ 日本分類
57 E 111

⑤ 日本国特許庁

⑥ 特許出願公告

昭48-24702

特 許 公 報

⑦ 公告 昭和48年(1973)7月23日

発明の数 2

(全17頁)

1

2

⑧ 燃料電池とその製法

⑨ 特 願 昭43-62720

⑩ 出 願 昭43(1968)8月31日

優先権主張 ⑪ 1967年8月31日 ⑫ スイス 5
国 ⑬ 12226/67

⑭ 1968年7月19日 ⑮ スイス
国 ⑯ 10884/68

⑰ 1968年7月22日 ⑱ スイス
国 ⑲ 10978/68

⑳ 発 明 者 ヘルムート・タンネンバーガー
スイス国ジュネーブ・シュマン・
リュウ8

㉑ 同 ライマル・シュミット
スイス国ジュネーブ・シエヌ・
ブージュリエ・シュマンド・ラ・
モンターニュ70

㉒ 出 願 人 コンパニー・フランセーズ・ド・
ラファイナージュ
フランス国パリ・リュ・ミシエル・
アンジュ5

㉓ 代 理 人 弁理士 猪股清 外1名

図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1の実施例の電池を通して 25
の縦方向断面図、第2図は第1図のII-II線に沿
う断面図、第3図は第1図のIII-III線に沿う断面
図、第4図は本発明の第2の実施例の電池を通し
ての縦方向断面図、第5図は第4図のV-V線に
沿う断面図、第6図は第2の実施例の変形を示す 30
断面図、第7図は第5図のVI-VI線に沿う断面図、
第8図は多孔質支承体上に複数の薄い層を吹きつ
けて本発明の筒状構造の電池を製造する装置を示
す図、第9図は第8図の装置において用いられる
取りはずし可能マスクの正面図、第10図は、独 35
立にまたは第9図のマスクと結合して用いられる
みぞ穴を有するしやへい板の正面図である。

発明の詳細な説明

本発明は燃料電池に関するものであり、特に固
体電解質を有する燃料電池およびこの電池の製法
に関するものである。電解質が薄い層の形で存在
する固体電解質を含む燃料電池は既知である。す
なわち、たとえば数μmの電解質層も既知であり、
これらは低い内部抵抗を有する利点があり、した
がつて大きな抵抗損を生じない。たとえば、この
ような固体電解質を薄い層のなかに有する電池は
10 スイス特許第415773号において述べられて
いる。

このような電池の開放回路電圧は1.1ボルト程
度である。したがつてもつと高い電圧が望ましい
ならば、数個の電池を直列に並べて電池を作る必
要がある。

数個の固体電解質燃料電池を直列に並べるのに
は、解決の困難ないくつかの問題がある。特に、
陶質材料と金属または合金との接続、いいかえる
ならば特に高温における働きに関して非常に異つ
た物理的また機械的特性を有する相異なる物質の
間の接続を行なうことが必要になる。その結果、
実際の電池の使用条件において気密性と充分な機
械的強さを有しなければならない継目をもつて固
体電解質燃料電池を直列に接続することは非常に
困難になる。

このような問題を解決するために多くの方法が
提案されたが、その一つは、筒状の電池室を相互
に部分的に入子にすることにある。この電池にお
いては、電解室そのものは各筒の本体を成し、こ
の電解質は筒の内面において、陽極を成す金属に
よつて被覆され、筒の外側において、陰極を成す
金属によつておおわれている。各電池の陽極はつ
ぎの電池室の陰極と、電子をよく伝達する物質を
介して接続している。この物質はまた気密継目を
成し、高温の燃焼支持剤(comburent)と燃料
の腐蝕作用に耐えるものでなければならない。

しかしながら、このような継目を作ることが困

3

離であるだけでなく、このように直列に接続された電池室を含む電池の大規模な生産が事実上不可能になる。さらにまたこの継目に組立体の機械的力を相当に弱める弱点となり、また機械的応力を避けまた熱衝撃（温度の急激な変化）を避けるために相当な注意を払う必要がある。このようなことは、燃料ガスが実際に使われるばあい満たすべき要件と両立するものではない。

さらにまた、各電池の本体を構成するのは電解室であるから、この電解室の厚さをあまりに薄くすると組立体の強度を弱めることになる。さらにまた、工業において用いられる固体電解質の抵抗性は高いので、抵抗損も大きくなる。

このようにして、本発明の目的は、燃料電池において、電解質が非常に薄いために抵抗損（すなわち抵抗）が非常に低く、しかしながら非常にすぐれた剛性と機械的強度を有し、また特に熱衝撃に対するすぐれた抵抗性を備えた燃料電池を提供することにある。

以下本発明を図面に示す実施例によつて詳細に説明する。

第1図に示す4個の電池室から成る電池は、たとえば多孔陶器材料、特に85～95%の酸化ジルコニウムと5～15%の酸化カルシウムのモル組成の酸化物混合物 $ZrO_2 + CaO$ から成る多孔35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

この第1層の気密性の電子を伝導しない部分のうちで5a, 5b, 5c, 5dおよび5eを第1図に示し、5cは第3図にも示した5fと5gを第2図に示すがこれらの部分は前記の第1電極全体を完全に取り囲み（平面において）またこれらの電極を相互に絶縁するとともに、導管の室3bのなかにあるガスが前記の第1電極の内部以外に進むのを妨げまた特にこのガスが前記導管の

4

室3aのなかに直接に入るのを防ぐようになっている。

第1層の第1電極を成す多孔物質から成る部分によつておおわれた多孔物質支承体1の表面のみがこの電池の作動面を成すことは明らかである。したがつて、電極の被覆面と気密層の被覆面との比は、電気的絶縁と、導管3b室中に含まれるガスの気密性に関する必要条件が満たされるかぎり高くするのが望ましい。

多孔支承体1を成す陶質は、電池の作動温度において電子伝導性でなくまた適当な厚さで充分な機械的強度を有する任意の陶質で作ることができる。

たとえば、混合酸化物 $ZrO_2 + CaO$ のほか、電子伝導性でない他の単一酸化物または混合酸化物を用いることができる。たとえば Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , ThO_2 , MgO , Al_2O_3 (スピネル) および ZrO_2 + 希土酸化物の混合酸化物を用いることができる。この支承体の厚さは約1～5mmである。

この支承体の多孔性は、焼結することによつてこれを製造する方法のごとき既知の方法によつて得られる。導管3の2つの室3a, 3bのなかに流入するガス圧が等しくないときに電池が損傷せず作動することができるように、支承体のもつとも大きな開口の孔は支承体をおおう各層の厚さ全体を超えないようにしなければならない。

2つの室3aと3bを分離する気密性固体仕切り2は、前記の多孔支承体の耐熱物質を構成する物質と同一の物質で作るのが望ましいが、このばあいこの物質は、ガスの通過を許す開いた孔がないようにしなければならない。また仕切り2は、既述のものの外にたとえば不銹鋼（17～24% Cr, 残りFe）の金属壁でもよく、この金属壁のなかに多孔支承体が、たとえば耐熱セメントの気密継目によつてはめあわせ保持することができる。

第1層5a～5g中の気密性陶質は前記の多孔支承体の材料と同じ物質で作られるのが望ましい。

第1層4a, 4b, 4cなどは第2層によつておおわれている。この第2層は薄い完全に気密性の層であつて、この電池が有する機軸の数、すなわち第1図に見られるように4個のべつべつの電解質部分6a, 6b, 6cおよび6dを含んでい

5

る。この第2層の残りの部分は、電子をよく伝導する材料から成る同数のべつべつの部分7a, 7b, 7cおよび7dから成っている。

電解質成分6a~6dはたとえば三重混合酸化物 $ZrO_2 + CaO + MgO$ から成り、また電子伝導物質7a~7dはニッケルアルミナイドのごとき物質とすることができる。電解質6a~6dはまた前記のもの以外の単一酸化物または混合酸化物からなる。たとえば $ZrO_2 + CaO$; $ZrO_2 + MgO$; $ZrO_2 + Y_2O_3$; $ZrO_2 + Yb_2O_3$; $10 ZrO_2 + BaCO_3$ および一般に $ZrO_2 +$ 希土酸化物、および $ThO_2 + Y_2O_3$ を用いることができる。

第2層の電子をよく伝導する物質7a~7dは、電子をよく伝導すると同時に、電池の陽極、陰極および電解質を構成する物質と融和乃至相溶する15 任意の気密性物質で構成することができる。この物質は陰極及び陽極導管に流れるガスを拡散せしめてはならない。この物質のもう1つの特性は、多孔支承体1、第1層の気密部分5a~5gおよび電解質6a~6dの構成材料の熱膨張係数とあまり異ならない膨張係数を有するものでなければならない。この第2層の電子伝導材料7a~7dは、前記のもののはかに、たとえば“セルメット (cermet)”を用いることができる。これは例えばニッケルアルミナイドと酸化アルミニウム又25 はこれに更に銀を含むものをもととする金属の性質と陶質とを有する複合材料である。

第1図、第2図および第3図から明らかなように、第2の電解質形成層の各部6a~6dは対応の電池のそれぞれの第1電極4a~4dの表面の30 大部分をおおっており、また第2層の各電子伝導性部分7a~7dはこの第1電極面の残りの部分をおおっている。さらにまた、第2層の各部分7a~7dは第1層の絶縁部分すなわち5a~5gの表面の大部分をおおっており、これら絶縁35 部分5a~5gは各電池の第1電極4をその前の電池の第1電極から分離しているが、前記の第1電極を電氣的接触状態におくことはない。さらにまた、電解質層6a~6dは第1層の気密部分5a~5gの上まで少し延びて、導管3の各室40 3aおよび3bのなかに含まれるガスが第1層の多孔部分4a~4dを通って混合することを妨げている。

第2層そのものは第3層8a~8dによつてお

6

おわれている。この第3層は電子伝導性材料、たとえば銀から成り、電池と同数の部分すなわち8a, 8b, 8c, 8dを含み、また各電池に対して第2電極を成している。

第1図と第2図に見ることができるよう、前記の各第2電極8a~8dは対応の電池の電極6a~6dの表面の大部分をおおひ、またつぎの機素の第1電極と、それぞれ第2層の電子伝導部分7b~7dを介して電氣的に接続している。

もちろん第2電極8a~8dは、直接的にも、また第2層の電子伝導部分8a~8dによつても、たがいに電氣的接触を生じないように配置されている。

第1, 2, 3図に示す電池のばあいにおいては、室3aは燃焼を生じることのできる物質、たとえば酸素を循環させるためのものであり、室3bは燃料たとえば水素を循環させるものである。

またこのばあい第1電極4a~4dはアノードとして作動し、第2電極8a~8dはカソードとして作動する。

第1電池のアノード4aは電子伝導性部分7aを介して、電池の負の端子に接続しており、この端子から電流コレクター9が延びている。第4のすなわち最後の電池のカソード8dは直接に電池の正の端子に接続し、この端子から電流コレクター10が延びている。

この電池を作動するには、この組立体の温度を電解質の充分に高い伝導性をうるのに必要な水準、すなわち、約800℃に保持しながら、導管の各室のなかに燃料と燃焼支持剤とを流入させればよい。

室3aと3bの役割を逆転することができる。このばあいには燃料は室3aのなかに循環させられ、燃焼支持剤が室3bのなかに循環させられる。このばあいには第1電極4a~4dはカソードとして働き、第2電極8a~8dはアノードとして働き、電流コレクター9は正の端子に接続され、またコレクター10は負の端子に接続される。しかしながら、このような構造を用いたばあい、アノードが二、三のばあいに分離する傾向を示すのが見られた。したがって第1電極4a~4dがアノードとして作動する構造が望ましい。

アノードとしては、鉄、ニッケルコバルトまたは銅、または鉄、ニッケルおよびコバルトを含む合金

7

を用いることができる。カソードとしては、銀及び酸化リチウムを添加した酸化ニッケルを用いることができる。

燃焼支持剤としては、酸素だけではなく、空気または空気と酸素の混合体を用いることができる。5
燃料としては水素のほかに、一酸化炭素、水性ガス、炭化水素、炭化水素の転化から生じる H_2 、 CO 、 H_2O 、 CO_2 を含むガス混合体、アンモニア、ヒドラジンなどを用いることができる。

二、三のばあいにおいては、特に燃焼支持剤または燃料が(電極の構造に応じて)第2層の部分7a~7dの物質に対して腐蝕作用を行なうときには、第3層の第2電極の間の空間11a~11dは気密絶縁性固体によつて完全に充てんするようにし、この絶縁物質は前記のガスの作用に耐える15
ことができ、またその接触する種々の物質と融和するものである。このような物質は第1層の5a~5dについて用いられた気密性固体を構成する物質と同一の物質である。第1図に示す電池においては、このようにして部分7a~7dは部分20
11a~11dによつて保護されている。

本発明によれば、1つの電池(battery)の有することのできる電池室(cell)の数は原則として各電池室の寸法および電池全体の最大寸法によつて制限される。しかしながら、希望の電流および電圧によつては、所定の寸法に対して大きな面積の電池室を少数、あるいはまた小さな面積の電池室を多数もつようにすることができる。

第4図と第5図に示す電池の実施例においては、所定の電池室数と電池寸法に対して、各電池室に30
対しより大きな表面積を与えることができ、このようにしてより大きな電流とより高い、電圧とをとものにすることができる。

第4図と第5図に示す実施例においては、多孔35
支承体1は筒状を成し、その外壁上に各層が配置されている。これらの層は、各電池室の第1電極4a~4b、電解質5a~5d、および第2電極8a~8dであることは前述の通りである。

この実施例においては、前述の各層に対応する各層は前記と同様の構造を有する同心環状を成し40
ている。

このようにして、第4図において断面で示す筒状の4室電池においては、多孔物質から成る支承体1は4つの第1環状電極4a~4d(特にアノ

8

ード)から成る第1層によつておおわれ、これらの電極は多孔支承体1の表面の大部分をおおいてこの表面の残りの部分は陶質の気密性固体リング5a~5dによつておおわれている。第2層は電解質の4つのリング6a~6dと高い電子伝導性物質の4つのリング7a~7dとから成つている。これらの導電性リング7a~7dは各環素のアノードをつぎの環素のカソードと電気的に接続するものである。第3層を成す第2電極8a~8dも軸方向に配置された環状を成している。

気密性固体仕切り2はたとえば不銹鋼;特にクロームフェライト鋼(17~24%Cr、残りFe)の筒状を成し、この仕切りは2部分に分割され、それぞれが陶質の多孔支承体1を成す筒の両端にはめあわされ、この多孔支承体とともに、耐火性気密継目1aによつて強く保持されている。この継目は燃焼支持剤および燃料の腐蝕作用に耐えることができる耐火性セメントから成る。

前記の仕切り2と多孔支承体1から成り電池室をなす層によつておおわれた筒状組立体は導管3を2つの室3aと3bに分離している。その一方の室は周囲にあり、他方の室は中心にある。これらの室はガス、すなわち燃焼支持剤と燃料とを循環させるためのものである。

この実施例においては、燃焼支持剤として空気が用いられるばあいは、導管3は必要がない。なんとすれば、そのばあいには、燃料を電池の作動に必要な温度で導管3bのなかを循環させ同時にこの電池を大気と接触させておけばよいからである。また、1つの実施態様として、数個の同形の電池を同一の気密導管3の内部におき、このばあいにこれらの電池は共通の同じ(燃焼支持剤)室3aを有するようにすることができる。

1つの変形として、第1例においても第2例においても支承体1を固着する仕切り2を除いて、このばあいの支承体1だけで導管3の仕切りを成すようにすることができる。

前記の第1および第2の実施態様のもう1つの変形として、電池はたとえば不銹鋼、クロームフェライト鋼(17~24%Cr、残りFe)から成る金属仕切りを有しこの金属仕切りの少なくとも一部は多孔性とし、この多孔性はたとえば金属粉末の焼結によつて得られ、また絶縁性の耐火物質の多孔層によつてこれをおおうようにすることが

9

できる。このような変形は衝撃に対してすぐれた抵抗性を有する電池をうることができる。さらにまた、焼結金属、特に不銹鋼は一般に一定の厚さに対して多孔性陶質よりも大きな機械的力を有しているため、この変形は所定の出力の電池に対して占める空間が少なくなる。

第6図と第7図は今説明した筒状構造の変形に対応する電池を示すものである。

これらの図から明らかなように、筒状仕切り2は多孔部分2aを有し、この多孔部分2aは2つの気密性固体部分2の間に設けられ、また支承体1は多孔陶質層の形を有して、その厚さは各電池の電極を仕切り2から絶縁するのに十分な程度である。

この電池の他の構造は第4図と第5図に示す電池の構造と同様であつて、この電池の作動は第1～5図に示す電池のばあいと同様である。

本発明による電池は大気圧で作動することを注意しなければならない。また、本発明による電池は、特に気密性固体導管3を用いるその実施態様によつて、大気圧より高い気圧で作動し、そのばあいには反応速度を増大し、したがつてまた電池の出力を増大することができるのは明らかである。

本発明による電池の製法に関して述べれば、陶質の沈積 (depositing) はトーチ、特にプラズマトーチを用いて吹きつけて行なうのが望ましい。この方法は、通常工業的に行ないやすい条件で薄い強い接着層をうる利点がある。さらにまた、金属層はトーチを用いる吹きつけまたは塗装によつておくことができる。もちろん、薄い層をおくのは既知の適当な方法によつて行なうことができる。

第8図は、このプラズマトーチ吹きつけに用いられる装置の一例を示す。この装置はモータ12を含み、このモータは減速器14を介して、取りはずし可能グラフアイトロッド13を支持する垂直軸を回転させる。グラフアイトロッド13はチャック15を用いてその位置に保持される。このグラフアイトロッドは電池の多孔質管状支承体19を保持する役をなす。

不銹鋼から成る数本の取りはずし可能棒 (このばあいには8本) 16a～16bから成る取りはずし可能のマスクをスライダのなかに、ねじおよび、ねじこみくさびによつて保持する。このマスクはロッド17に沿つてまたこれを中心として

10

垂直方向に滑動しまた回転することができる。このロッド17はモータ12および減速器14と同じベース18上に固着して、前記のマスクは、垂直に配置された軸線に対して平行な面のなかに位置することができ、筒19のなかにそう入したグラフアイトロッド13によつてこのマスクを保持することができるようになつてゐる。

筒19の前方約1mmの距離に位置したとき、マスクをローレットつき締めつけねじ20aと20bによつて固定する。

プラズマトーチの銃21は前記のマスクの正面に筒19の方に向いておかれ、第8図には示さない適当な懸垂装置を用いて、筒19の軸線に対して平行な線に沿つて垂直方向に案内される。

第9図に見られるように、取りはずし可能棒16a～16bは水平格子を成し、これらの棒は第9図に見られるように寸法a、b、cおよびdを有している。第9図に示すマスクは6本の内側棒の上下に2本の末端棒があり、この棒はすべて同一長さを有する。

第9図の平面におけるこれらの棒の寸法について述べれば、6本の内側棒はすべて同じ幅cを有し、すべての棒の間隔bは一定である。これらの棒はまた異なる長さを有するようにすることができる。ただしその最小長が筒19の直径よりも明確に長い必要がある。同様に、これらの棒の幅数および間隔は、電池が有すべき電池室の数と寸法に応じて任意とする。

プラズマトーチを用いて希望の材料を噴霧または吹きつける方法はつぎのごとくである。筒19とマスクを第8図に示すように配置したのちに、筒19はその垂直軸を中心として回転させられ、希望の材料が銃21によつて吹きつけられる。この銃21は筒19の軸線に対して平行な垂線に沿つて規則的に比較的ゆつくりと運動させられる。このようにして、同一厚さの大体において薄いまたよく限られた複数のリングを備えた筒が得られる。これらのリングと幅と間隔は前記のマスクを構成する棒の配置に依存している。1つの噴霧工程に対して任意の寸法および構造のリングを容易に得られることは明らかである。マスクの構造および支承管に対するマスクの位置を変えることによつて、マスクの棒の任意の配置とずれた関係を作ることができる。

11

本発明のもう一つの面は、種々の層の均一性を改良するようにしてこれらの層を作ることにある。本発明の実施態様を第10図に示す。

前述のように、プラズマトーチによる噴霧は、取りはずし可能な複数の棒から成る分解可能マスクを用い、このマスクが用いられるばあいこれらの棒は、電池の支承体としての筒の軸線に対して平行な面のなかにおかれ、前記棒の縦方向は前記筒の軸線に対して垂直に配置される。このマスクを用いて筒の上に粉末を吹きつけるばあい、筒の吹きつけられる地帯とマスクによつてかくされる地帯とをはつきりと区分することができる。一般にこのマスクは、電池の各部分を支承筒の縦方向において区分する点ではよい結果を与える。しかしながら二、三のばあい、特に大きな直径たとえば1cm以上の直径の筒を用いるばあい、噴霧に際して支承体筒はその軸線を中心として回転せられるにもかかわらず、縦方向において完全に均一な厚さを有する層を吹きつけることが困難である。このことは、吹きつけられる層の厚さが、プラズマトーチ銃と吹きつけを行なう筒の壁との間の距離におおに依存していることによる。銃が筒から約10cmの距離におかれ、筒の直径が1cmであるばあい、銃にもつとも近い筒の母線から銃までの距離と、吹きつけ地帯の限界の1つの母線から銃までの距離との間の差は約5多である。もし銃が筒から5cmの距離におかれ筒が直径2cmであれば、この差は20多となる。このように縦方向において視差の変化がさけられず、その結果、環状層がだんだんに薄くなつていくことになる。なんとなれば、各環状層の周辺部分はその中心部分よりも銃から離れた地点にあるからであり、さらに斜めの角度で噴霧されればなおさらのことになる。

さらにまた、プラズマ噴流の断面における密度および温度が均一でないことを指摘しなければならぬ。したがつて、このような改良によつて、筒の軸線に対して平行な方向の吹きつけにさらされる地帯の幅を制限することによつて、各層の厚さの均等性を増進することができる。

このようにして、支承筒に対してプラズマトーチを用いて粉末を吹きつけることによつて行なう層の沈積はトーチとこの筒の間におかれたマスクを用いてその二、三の地帯をおおうことによつて行なわれるが、このばあい吹きつけを行なう筒の

12

軸線に対して平行なみぞ穴がマスクのなかに設けられる。このみぞ穴は露出される地帯とおおわれる地帯とを筒の横方向および縦方向においてかぎるように、プラズマトーチに対して筒に対向して配置される。

第10図は、本発明による方法を実施するために用いられるマスクの実施例を示すものである。

このマスクは適当な材料、たとえば不銹鋼の板221から成り、このマスクのなかに、吹きつけに対して露出しておこうとする地帯に対応する間隔および幅の平行な細長い開口22を備えてある。

この板の正面に、露出される地帯の両側に、2枚の長方形板23が固着している。これらの板はたとえば板221と同じ材料から成りまた同じ厚さを有している。またこれらの板は板221の上に締めつけねじ24によつて締めつけられ、このねじは細長い穴25を通つていて、前記の板23の横方向移動を可能にする。このようにして吹きつけを行なう筒の軸線に対して平行なみぞ穴26が限られる。このみぞ穴は板23の位置に応じて変化する幅を有するので、露出される地帯の幅は変えることができる。板221の電池の支承筒に対して平行な面に位置づけるように配置された支承体27の上に、この支承体221は固着している。前記の板23はまた板221の背後におくことができる。このマスクは前述の第9図について述べたものと同様に用いられる。もちろん、筒の露出地帯の横方向限界が行なわれさえすれば、このマスクは第10図以外の任意の形を持つことができる。すなわち、第9図に示すマスクにおいて、このマスクの棒の平面に対して平行にまたこれらの棒に当接して2枚の長方形板を備え、これら2枚の板は相互にはなれる方向に動かすことができ、筒の軸線に対して平行なまたこの筒に対して対向する可変幅のスリット（みぞ穴）を作るようにして用いることができる。

スリットの寸法は、筒の直径、および筒とトーチとの距離に依存している。たとえばトーチから10cmの距離におかれた直径1cmの筒のばあい、0.5cmの幅のスリットによつて非常に良い結果が得られる。もちろん、スリットの幅を変化させる構造を用いることによつて、マスクを噴霧条件に適合させ、また種々の直径の筒について用いることが可能になる。

13

第10図によるマスクは、前述の利点のほか、※12mm、内径8mm、吹きつけを行なう支承筒のもと近くにプラズマトーチを近づけてしかもこの支承筒が熱衝撃によつて破壊されることがないという利点を示す。なんとなれば、熱スクリーンとして作用するからである。一般にトーチを筒に近づけるのは良質の層をうるために望ましいことである。

以下本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限られるものではなく、その主旨を変更しない範囲で任意に変更実施ができる。

例 1

約30%の多孔度を有するマグネシヤの多孔質の筒19はつぎの寸法を有する、長さ8mm、外径※

用いられるプラズマトーチには水素と窒素の混合体が供給される。銃は筒から約8cmの距離に保持され、吹きつけに際しては、筒の頂上から底部まで、1.25cm/秒の速度で均等運動させられる。

使用される第9図に示すマスクは、その一番上の棒の上へりが筒の上端と正確に同一水準となるように配置される。この条件は4回目の噴霧を除きすべての噴霧について守られる。4回目のばあ

10 い、一番上の棒は筒の上端より10mm下に置かれる。

筒19を300 r. p. m. で回転させながら下記第1表に示す条件で噴霧実験を行なつた。そのデータは電池の実際の製造法を示すものである。

第 1 表

吹きつけの回	吹きつけ粉末の特性	吹きつけ回数	マスクの特性寸法(mm) (第1図参照)	内側棒の数	得たリングの数	得たリングの厚さ(mm)	註
1	組成(モル%) ZrO ₂ 88% CaO12% 粒子寸法範囲(μ) 30~70μ	3回 (5分間隔)	a. b. c. d. 9 4 6 7	6	7	0.15	
2	ニッケルアルミナイド "メトコ404"	1	3 6 4 11	6	7	0.05	吹きつけ後にソーダで処理
3	ニッケルアルミナイド "メトコ404"	1	8 4 6 8	6	7	0.05	
4	電解質、組成(モル%) ZrO ₂ 90% Yb ₂ O ₃ 10% 粒子寸法30~70μ	6回 (5分間隔)	a+b= b+d= 10 2 8 (棒aなし)(棒dなし)	7	8	0.30	最下リングは電極をおおわず、したがって電解質として作動しない。
5	組成(モル%) ZrO ₂ 88% CaO12% 粒子寸法範囲30~70μ	3回 (5分間隔)	9 4 6 7	6	7	0.15	

第 2 表

内径8mm、外径12mm、長さ80mmの寸法を有する管状多孔質マグネシヤ支承体にスプレイすることによつて得られた7つの電池のリングの数および寸法

15

16

物 質	第4図後の表示	リングの数	長さ (mm)	厚さ (mm)	一つのリングでカバーされた表面積 (cm ²)
ZrO ₂ · CaO	5	7	4	0.15	1.52
ニッケルアルミナイド (アノード)	4	7	6	0.05	2.26
ニッケルアルミナイド	7	7	4	0.05	1.53
ZrO ₂ · Yb ₂ O ₃ (電解質)	6	8	8	0.30	3.05
ZrO ₂ · CaO	11	7	4	0.15	1.56

ニッケルアルミナイドを吹きつけた層に対するソーダ処理(2番目の噴霧)はつぎのように行なわれる。ニッケルアルミナイドリングを有する20のマグネシア筒を6N濃度の水酸化ナトリウム溶液の浴のなかに1時間浸漬し、70℃に加熱し、腐蝕してアルミニウムをアルミナイド層から融解する。そこで、沸とう蒸留水によつてかん水し、さらに、室温に保持された酢酸溶液を用いて残つたソーダ余分量を中和し、最後に蒸留水で洗う。乾燥は炉のなかで200℃で行なわれる。このようにして、非常に多孔性のニッケル電極が得られる。

電解質を噴霧したあとで(4回目の噴霧)、銀30塗料の被覆(Degussa製: Poliersilber 242 DG)がブラシを用いて各電池の電解質に対して塗装され、空气中で乾燥させられる。このようにして外側電極を成す約0.03mmの層が得られる。各外側電極は、隣接機素の内側電極と接触35している第2層のニッケルアルミナイド環の上に、約1mm延びるようにして、各電池の内側電極(すなわち、マグネシア筒と直接接触している電極)と隣接電池の一方の外側電極との間の電気的接続を作り、このようにして各電池の外側電極は隣接40電池の内側電極と接続される。

各層を洗ったあとで、電池の主たる陰極および主たる陽極に対して導線を適用すればよい。このために、直径0.4mmの銀線を、最後の電池、す

なわちその銀の電極がもはやつぎの電池のニッケル電極に接続されていない電池、の外側電極に接続し、同じ直径のべつの銀線を電池の他方の端子を成す銀層に接続する。導線として用いられる銀線は、銀層とハンダづけし、この銀線を数回巻きつけることによつて保持される。

このようにして作られた電池は7個の電池室を含み、各電池室は有効面積2.26cm²を有する。800℃において、燃料として水素を筒のなかに流入させまた燃焼支持剤として筒の周囲の空気を用いたばあい、この電池の開放回路電圧は6.7ボルトであり、この電池の最大出力は2.85ワットである。

例 2

第9図に示すマスクを用いる。このマスクはその背後1mmにおかれた直径10mmの支承筒の上に、理論幅7mmの環をうるためのものである。すなわちこのマスクは7mmの幅の水平の細長い開口を有する。ニッケルアルミナイドを噴霧する際、最小噴霧距離80mmに対して、平均厚さ0.05mm、実際幅8mmの環が得られる。これに反して、支承体筒の軸線に対して平行な幅5mmのみぞ穴を第10図に示すマスクが備えているばあい、他の条件をすべて同一として、幅7.5mmの環が得られる。このようにして、第10図のマスクを用いるばあい、各層の各部分の境界の明確さを更に改良することができる。

17

各層における各構成成分の割合は、図について前述し且第2表に示したのと同様である。

陽極を作るための方法はつぎのごとくである。粉状の酸化ニッケル NiO を前述のようにプラズママトーチを用いて支承体に吹きつける。このよう5にして事実上完全に気密性の層が得られる。20~50ミクロンの厚さの層をうるように吹きつけを行なうのが望ましい。つぎに他の層を前述のようにして沈積する。この電池が使用されるとき、燃料ガスの還元作用のため酸化ニッケルは金属ニッケルに還元される。このようにして陽極はその最後の形をとり、すなわち均質な明確な多孔度のニッケル層に変化する。この多孔度は、酸化ニッケルの比容積とニッケルの比容積との割合にのみ依存していて、再現可能である。このようにして15陽極の最終的な形をうることはきわめて容易である。40~70ミクロンの粒子寸法を有する粉末によつてよい結果が得られる。

酸化ニッケル層のニッケルへの還元は非常に急速に行なわれることを注意しなければならない。20電池が加熱されて、周囲温度が30分~45分で約800℃に上昇するばあい、この作動温度に達するまでに電池の陽極は完全に形成される。このようにして作られた陽極は、例1に述べた水酸化ナトリウムで処理したニッケル陽極と同様によく25作動する。

酸化ニッケルを沈積しつぎにその場所で酸化ニッケルを粉末金属ニッケルに還元することによつて陽極が作られるばあい、陽極と電解質の間に他の層のばあいと同じく、たとえば酸化ニッケル3025多重量と電解質75多重量の割合の混合体から成る層を介在させることによつて、電解質に対する陽極層の接着を改良することができる。またこのようにして陽極の活性表面が改良される。この混合層は陽極を構成しようとする酸化ニッケル35層を丁度おおうように沈積される。この混合層は陽極と同じ程度の厚さを有するのが望ましい。

陶質支承体を用い酸化ニッケルの還元によつて陽極を作るばあい、電解質層が比較的薄ければ、この電解質層の気密性をつぎのようにして改良30することができる(またばあいによつては改良することが望ましい)。

支承体上に第1層を沈積したのちに、第2層の電子伝導部分を沈積する前に、第2層として電解

18

質部分を沈積する。このばあい電解質の自由面を適当な濃度の溶液を用いて浸漬し、噴霧し、はけ塗りしその他既知の方法によつて適用する。この溶液はたとえば、分解性のジルコニウム塩の水溶液を用い、これは熱の作用で分解し酸化ジルコニウムを形成する。分解性ジルコニウム塩と、酸化ジルコニウムの立体相を安定させる酸化物、分解性金属塩とを、分解と熱処理によつて前記の電解質に類似した立方晶固体をうることができる割合で混合した溶液を用いるものが望ましく、またこれによつてより良い結果をうることができる。たとえば、硝酸ジルコニル $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ と硝酸カルシウム $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液を、分解加熱処理のうちに得られる固体液が ZrO_2 88モルに対して CaO 12モルの酸化物モル比となるように、5~30多重量の濃度で用いる。またたとえば、塩酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、クエン酸ジルコニウムなどのごとき適当な熱分解塩と、酸化ジルコニウムの立体相を安定させる元素(たとえば Ca , Mg , 希土, Sc および Y)の酸化物との水溶液または有機溶液中混合体を用いることができる。このばあい、これらの塩の熱分解は空気中で、たとえば1000℃の温度まで少しづつ加熱することによつて行なわれ、この温度は数10分間、たとえば30分間保持される。このような電解質浸漬と塩の分解処理は数回、たとえば3~5回繰り返えされる。このため、濃度がだんだんに減少する数種類の溶液を用い、もつとも高い濃度の溶液を最初に用いるようにする。最終酸化物を焼結する温度、たとえば1300℃で二、三時間加熱することによつてこの処理を終る。

まとめれば、本発明による電池は、多孔支承体は第1層によつておおわれ、この第1層は電子伝導材料の複数の積層を含み、各積層は各電池の第1電極を成している。つぎに電子を伝導しない材料から成る気密積層を備え、この積層は2つの隣接する電極の間の絶縁体を成している。第1層は第2層によつておおわれている。この第2層は順次に複数の積層を含み、各積層は各電池の電解質を成し、また対応の電池の第1電極の大部分をおおい、またこの第1電極を隣接電池の第1電極から分離する絶縁体の一部をおおっており、また、電子を伝導する気密性材料の積層がそれぞれ、2つの電極を分離する前記の絶縁体の大部分をお

19

おい、また前記第1電極の電解質によつておおわれない部分をおおっている。第2層は第3層によつておおわれ、この第3層は電氣的に伝導性の材料から成るべつべつの部分を含み、その各部分が各電池室の電解質の大部分をおおいまた各電池室の第2の電極を成している。この第3層においては電子を伝導する物質の一端は第2層の電子伝導部分に接続し、この第2層の電子伝導部分は隣接の電池の第1電極を部分的におおい、他端は接続していない。このようにして燃料ガスと燃焼支持ガスを循環させるための少くとも1つの室を限る気密仕切りの少くとも一部を成す電池が形成される。

電池を形成する各電池室は剛性的に共通の支承体に連続している。このような構造は、この組立体の強度が支承体の強度にのみ依存するという利点を有する。この支承体は単一部品から成り、實際上希望通りに強くすることができる。さらにまた、この支承体をおおう各種材料のすべての層は極度に薄いので、この組立体の熱衝撃に対するもろさは主として支承体のもろさにのみ依存することになる。これらの層が相当の厚さを有するばあいにはこのようにはならない。このようにして、熱衝撃に対してすぐれた抵抗性を有する電池を作ることが容易になる。

本発明のもう1つの面は燃料電池の製法にある。この方法は、

- (a) 多孔支承体上に、各電池室の第1電極を成す電子伝導物質の部分と気密性の電子非伝導性物質層とを交互に有する第1層を、各気密部が電極の間の絶縁体を成すように沈積し、
- (b) 前記の第1層の上に、各電池室の電解質を成す部分を交互に有する第2の層を沈積しこれらの各部分是对応の電池室の第1電極の大部分をおおいまたこの第1電極を隣接電池室の第1電極から分離する絶縁体の小部分をおおうようにし、またさらに電子を伝導する材料から成る部分をおき、これら各層は前記の2つの電極を分離する絶縁体の大部分をおおうとともに各電極の電解質によつておおわれていない部分をおおうようにし、
- (c) このように形成された第2層の上に第3層をおき、この第3層は電子を伝導する材料から成るべつべつの層を含み、これら各層は各電池室

20

の第2電極を成し、またこれら各層は各電池室の電解質の大部分をおおい、またこれら各層の一端は、隣接電池の第1電極を部分的におおう第2層の電子伝導部分に接続するようにする諸段階を含んでいる。

このようにして、本発明による方法は、多孔質支承体上に、希望の特性を有する複数の成分を交互に含む薄い層を沈積し、これらの成分が各電池室を有する電池を形成するようにする方法である。

なお本明細書における電池なる語はセル(cell)をさすときとバッテリー(battery)をさす場合があるが、電池室なる語はセルをさすものとする。本発明の実施の態様をまとめて説明すればつぎのとおりである。

- (1) 特許請求の範囲の工業製品としての電池において、前記の多孔支承体の一面は燃料用導管の一部を成し、第1層及びその他の層によつておおわれた他面は燃焼支持剤用の他の導管の一部を成すようにした電池。
- (2) 特許請求の範囲の工業製品としての電池において、多孔支承体の一面は導管を限るようにした電池。
- (3) 特許請求の範囲または前記(1)および(2)に述べた工業製品としての電池において、第1層およびその他の層を被覆した多孔支承体の表面は導管の内側面を限るようにした電池。
- (4) 特許請求の範囲の工業製品としての電池において、前記の多孔支承体は陶質の耐火物質であるようにした電池。
- (5) 特許請求の範囲または前項(4)の工業製品としての電池において、前記の多孔支承体は安定化された立方酸化ジルコニウムアルミナ、マグネシヤ、シリカ、トリア、 MgO Al_2O_3 スピネルである。陶質耐火物質であるようにした電池。
- (6) 特許請求の範囲または前項(5)に述べた工業製品としての電池において、前記の多孔支承体は多孔金属の上に多孔陶質耐火物質を重ねた複合多孔支承体からなるようにした電池。
- (7) 前項(6)の工業製品としての電池において、多孔金属は不銹鋼(17~24%Cr残りFe)であるようにした電池。
- (8) 前項(6)の工業製品としての電池において、第1層の導電機素はニッケル、鉄、コバルト、銅またはこれらの合金であるようにした電池。

21

- (9) 特許請求の範囲の工業製品としての電池において、導電性の第3層8は銀、または酸化ニッケルおよび酸化リチウムの混合体であるようにした電池。
- 00 特許請求の範囲の工業製品としての電池において、第2層の電解質は酸化トリウムおよび酸化イットリウムの混合酸化物、または酸化ジルコニウムと、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、イットルビウム、スカンジウム、あるいはそれらの酸化物およびその他の希土元素酸化物との混合酸化物であるようにした電池。
- 01 特許請求の範囲の工業製品としての電池において第1層の電子を伝導しない気密物質5は、安定化された立方酸化ジルコニウム、アルミナ、酸化マグネシウム、二酸化ケイ素、酸化トリウム、 MgO Al_2O_3 スピネルであるようにした電池。
- 02 特許請求の範囲による工業製品としての電池において、第2層の電子伝導物質はニッケルアルミニド、ニッケルアルミニドとアルミナのセラムナット、またはニッケルアルミニドと銀含有アルミナのセルナットであるようにした電池。
- 03 特許請求の範囲による工業製品としての電池において、多孔支承体の表面開口の平均直径はその表面の各層の厚さ全体を超えないようにした電池。
- 04 特許請求の範囲による工業製品としての電池において、第3層の電極によつておおわれない第2層部分は、燃焼支持剤および燃料の腐蝕作用に対して抵抗性の気密絶縁性物質11によつておおわれるようにした電池。
- 05 前項04に述べた工業製品としての電池において、前記の気密物質Nは安定化された立方酸化ジルコニウム、アルミナ、酸化マグネシウム、二酸化ケイ素、酸化トリウム、 MgO Al_2O_3 スピネルなる陶質耐火物質であるようにした電池。
- 06 固体電解室を有する燃料電池において、
- (a) 燃料ガス用の少なくとも1つの外部に連通しない通路を有する導管内部におかれた多孔絶縁支承体と、
 - (b) 燃料ガス用の通路内部におかれた燃料ガスと、
 - (c) つぎの構成から成る第1層と、

22

- 1) 複数の電極を成す電子伝導性物質の分離された構成成分において各電極をつぎの隣接電極から分離されるようにした層、
 - 2) 前記の隣接電極の間におかれてこれらの電極の周囲を絶縁する空気絶縁性材料から成る分離された構成成分
- (d) つぎの構成を含む第2層と、
- 1) 各電池の電解質層6において、これらの電解質は対応の各電極4の上に重なりまた前記第1層の非伝導性層5の一部をおおるようにした電解質の分離された構成成分、
 - 2) 前記の第1層の非伝導性層5の大部分と前記電極4の電解質構成成分によつておおわれない小部分とをおおる電子伝導性気密物質の分離せる構成成分、
- (e) 電導性材料から成る第3層8において、この層は前記第2層の電解質6の大部分をおおひ、またこの第3層は対応の電池の第2電極を成して、この電極は前記第2層の電導性構成成分7を部分的におおるようにした第3層と、
- (f) 各電極用の端子と、
- (g) 導管の少なくとも一部に限る前記絶縁多孔支承体の表面とを有する電池。
- 07 前項06による固体電解室を有する燃料電池において、多孔絶縁支承体1は少なくとも2つの通路を有する導管の内部におかれ、各導管は外部と連通せず、少なくとも1つの通路は燃料ガス用のものであり、また少なくとも1つの通路は燃焼を生じるガス用のものであり、燃料は前記の燃料用通路の内部におかれ、また前記の燃焼支持剤はこの支持剤用の通路の内部におかれるようにした電池。
- 08 棒の列は平行に水平に配置された棒と溝穴とを限るようにした特許請求範囲記載の方式。
- 09 スリットと棒の列は、水平にまた平行におかれた棒と直行する垂直みぞ穴を有する平たい地帯によつて限られ、この垂直みぞ穴は多孔支承体管の軸線に対して平行であるようにした特許請求の範囲方法。
- 00 前項09または08による方法において、層の沈積は、プラズマ Torch 吹きつけ法によつて、筒状多孔質支承体を回転させながらこのプラズマ Torch 吹きつけ機を垂直に前記垂直スリットの上下方向に動かして行なわれるようにした方法。

23

20 前項19による方法において、前記の回転筒状
支承体に対して平行な垂直みぞ穴は幅において
変更することができるようにした方法。

⑦特許請求の範囲

1 固体電解質を有する工業製品としての燃料電池において、

- a) 多孔質絶縁支承体；
- b) 下記のものを含む第1層、
 - 1) 各電極はつぎの隣接する電極から絶縁されているようにした複数個の電極をなす電子伝導物質の分離せる構成成分；
 - 2) 前記の隣接電極の間におかれて各電極の周囲を絶縁する気密非電導性材料から成る分離せる構成成分；
- c) つぎのものを含む第2層、
 - 1) 各電解質は対応の各電池の電極をおおひまた前記第1層の非電導性構成成分の一部をおおひ各電池の電解質の分離せる構成成分；
 - 2) 前記第1層の前記非電導性絶縁構成成分の大部分と、前記電解質構成成分によつておおわれない前記電極の小部分とをおおひ電子伝導性の気密な物質の分離せる構成成分
- d) 前記第2層の各電池の電解質の大部分をおおひ電子伝導性物質から成り前記第2層の電

24

子伝導性構成成分を部分的におおひ前記電池の
第二電極を形成する第3層；

- e) 電池の各孔の端子、および
 - f) 導管の少なくとも一部を限る前記絶縁性多孔質支承体の面、とを含む燃料電池。
- 2 固体電解質を有する複数の燃料電池から成る電池の製法において、
- a) 多孔質支承体とこの多孔質支承体上に層の構成成分を沈積するための装置との間に、その構成成分の部分の幅に等しい幅のみぞ穴を限る一連の不連続棒をおく段階、
 - b) 前記の一連の棒の成すみぞ穴によつて前記多孔質支承体上に限定される地帯上に前記の物質を吹きつけることによつて、この多孔質支承体上にこの材料の分離された構成成分を沈積する段階、
 - c) 前記の沈積された第1構成成分に対して前記の棒列の関係位置を調整する段階、
 - d) 前記の棒列の位置を調整して前記物質を噴霧することにより、前記の多孔質支承体および先に沈積された構成成分の上に次の構成成分を続いて沈積する段階、

とからなる燃料電池の製法。

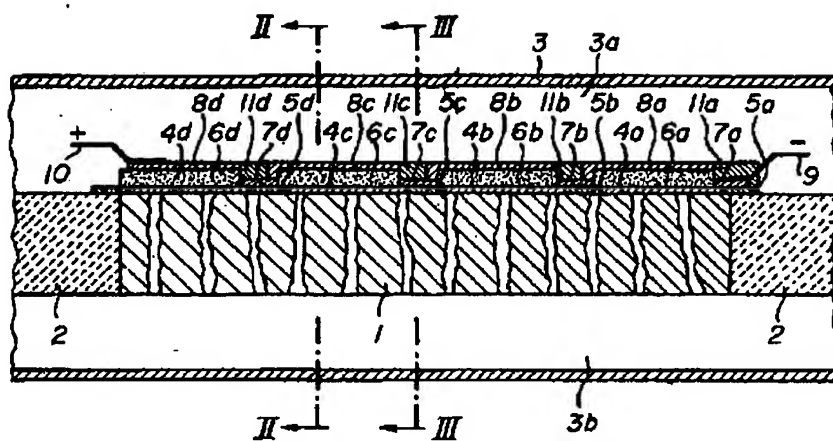


FIG. 1

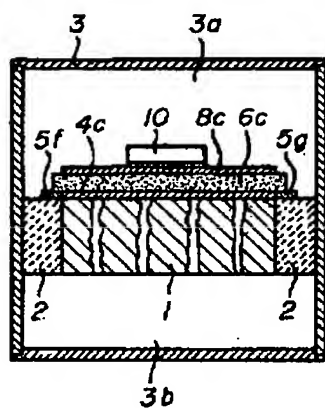


FIG. 2

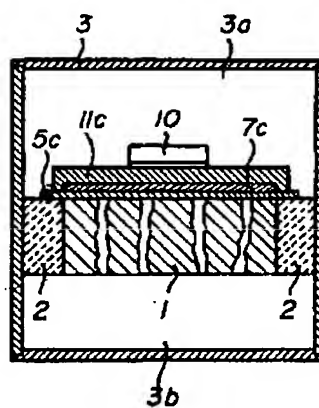


FIG. 3

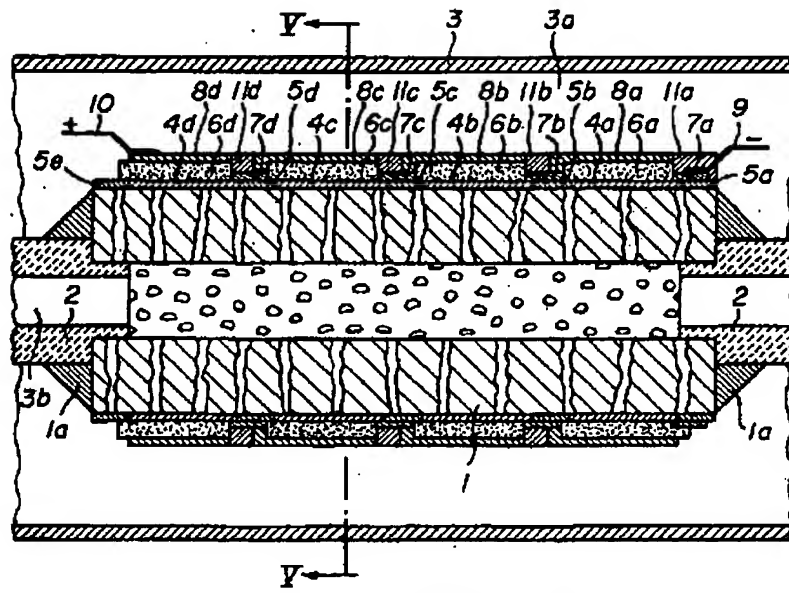


FIG. 4

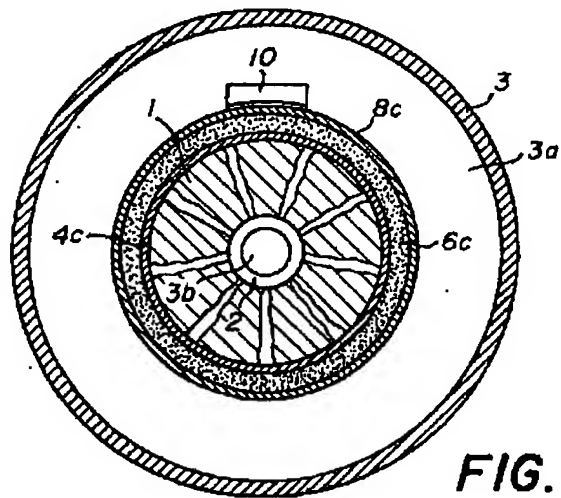


FIG. 5

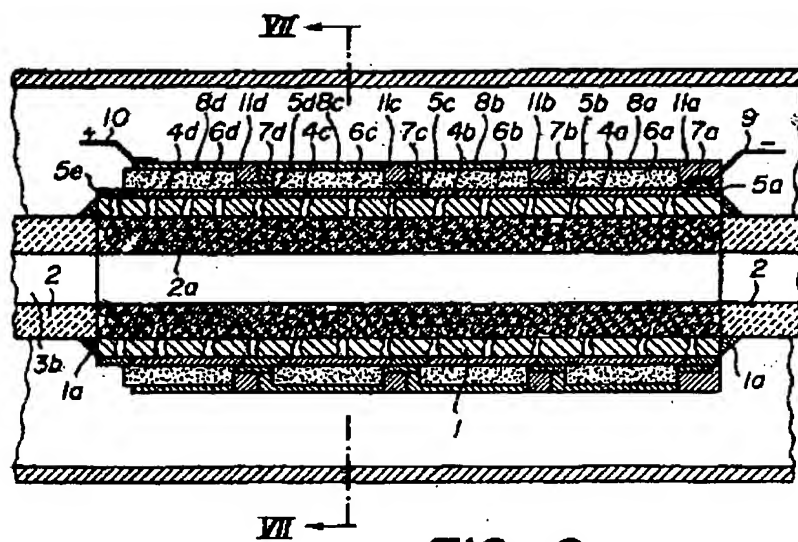


FIG. 6

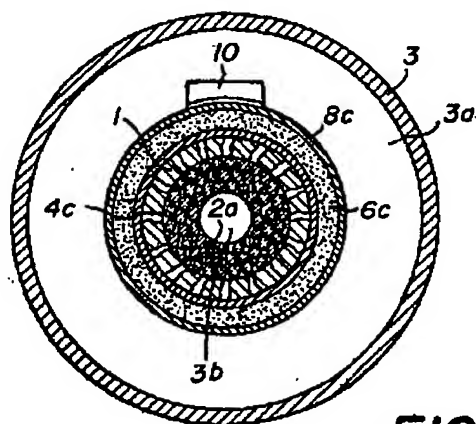


FIG. 7

FIG. 8

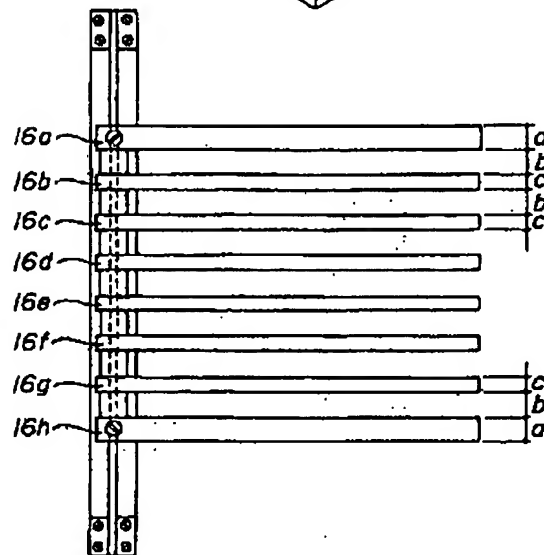
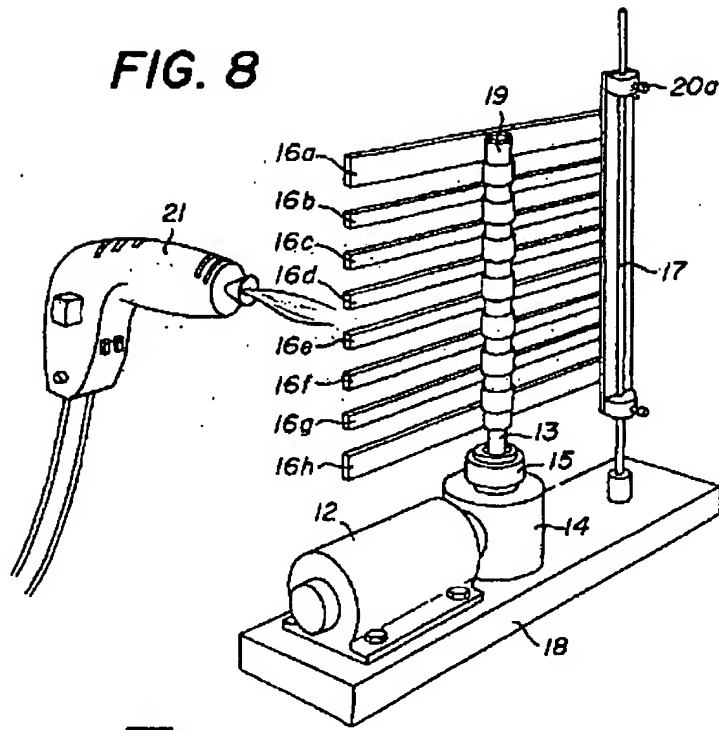


FIG. 9

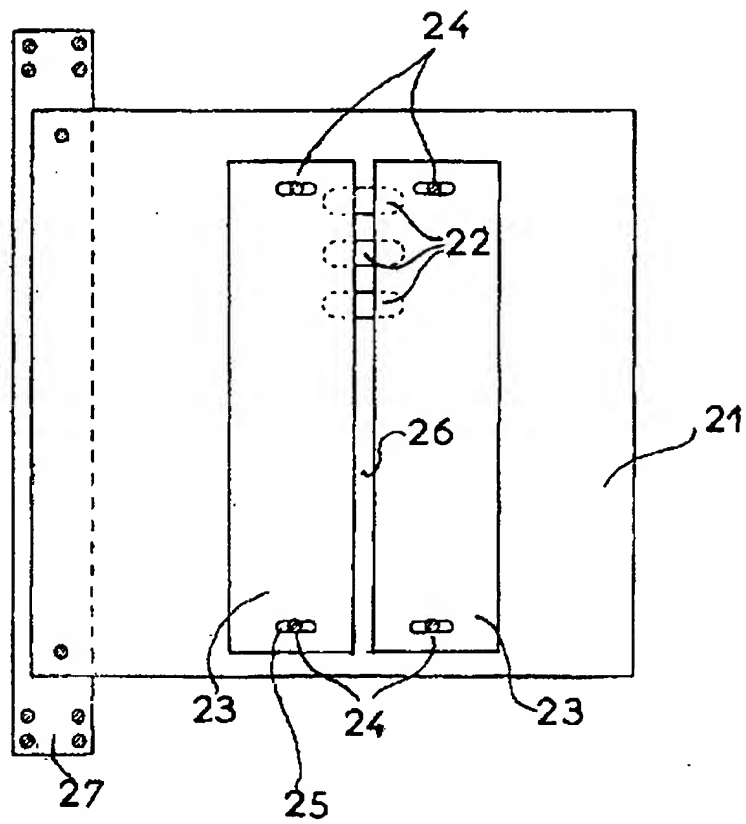


FIG. 10